

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-118558

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 11-297042

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 19.10.1999

(72)Inventor : YAMAMIZU TAKAFUMI
AOKI SATOSHI

(54) PARTIALLY COATED SEPARATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop a high-performance separator for lithium ion secondary battery that is high both in adhesive strength between separator electrodes and in ion conducting property between positive and negative electrodes.

SOLUTION: A separator for a lithium ion secondary battery is characterized in that a polymer layer of 5 μ m or less thick exists with 50% or equal or less of a coating ratio of the powder in one side or both side of a film surface of a polyolefine fine porous film. A polymer constituting a polymer layer is at least one kind selected from among polyvinylidene fluoride, polyethylene, oxide, polyacrylonitrile, polymethyl methacrylate and copolymer therewith.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-118558

(P2001-118558A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 2/16

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16

テ-マ-ト* (参考)

L 5 H 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-297042

(22) 出願日 平成11年10月19日 (1999. 10. 19)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 山水 孝文

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 青木 聡

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

Fターム (参考) 5H021 CC00 CC04 CC05 EE04 EE06

EE10 HH02 HH03

(54) 【発明の名称】 部分被覆されたセバレータ

(57) 【要約】

【課題】 セバレータと電極間の接着強度と正負電極間のイオン伝導性を高いレベルで両立させうるリチウムイオン二次電池用高性能セバレータの開発。

【解決手段】 ポリオレフィン微多孔膜の膜表面の片面又は両面に厚みが5 μ m未満のポリマー層が50%以下の表面被覆率で点在して存在することを特徴とするリチウムイオン二次電池用セバレータ。ポリマー層を構成するポリマー種としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びそれぞれの共重合体から選ばれる少なくとも1種である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 膜厚が5から50 μm で気孔率が20から80%のポリオレフィン微多孔膜の膜表面の片面又は両面に、厚みが5 μm 以下のポリマー層が50%以下の表面被覆率で点在して存在することを特徴とするリチウムイオン二次電池用セバレータ。

【請求項2】 ポリマー層を構成するポリマーが、リチウムイオン二次電池用有機電解液溶媒によって膨潤しイオン伝導性を生じるポリマーを1種類以上含有するとともに電極との接着性を有することを特徴とする請求項1記載のセバレータ。

【請求項3】 ポリマー層を構成するポリマー種としてポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びそれぞれの共重合体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載のセバレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高性能なリチウムイオン二次電池用の新規なセバレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は携帯用電子機器の小型・軽量化の流れの中で、激しい開発競争が行われている。同じリチウムイオン二次電池の中でも電池形状の違いによって用途が異なることから電池への要求特性も異なっている。角型電池では携帯電話向けに薄型化競争が激しい。この流れに対応して従来の剛直な外装缶をできるだけ薄くする検討に加えて、ラミネートフィルムを用いて外装缶をなくしたシート状電池の開発も活発になってきている。このような薄型の電池では従来の角型電池と比較して電池内部の電極コイルを外から押しつける力が弱くなるため、電極とセバレータの間に隙間が生じイオン伝導性の阻害による電池容量の低下や安全性試験で高温時の電極間の短絡が生じやすくなるなどの問題点が生じる。これに対してセバレータと電極間の接着性向上によって改善することが指摘されている。

【0003】また、円筒型電池ではパソコン用の電源が中心でありパソコンの高性能化及び小型化に対応して高容量化競争が激しい。高容量化には電極活物質の改良とともに電池缶内に活物質をできるだけ多く詰め込む方向で検討が進んでいる。しかし、活物質をあまりに詰め込みすぎると電池の充電時と放電時の電極の体積変化が大きくなり、サイクル性能が低下することが問題とされている。この現象に対してもセバレータと電極間の接着性向上が良いとされている。

【0004】従来、このような電極とセバレータの接着強度の向上方法としては、特開平10-177865、特開平10-189054、特開平10-275633及び特開平11-213981にあるようにセバレータ

の上に接着性樹脂層或いは粘着剤層を設けることが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の特開平10-177865、特開平10-189054、特開平10-275633では、セバレータの上下両側に全面にイオン伝導性及び接着性の樹脂層を設ける提案である。しかし、イオン伝導性を有するポリマーゲルをセバレータに使用したいわゆるリチウムポリマー電池ではイオン伝導性の低さが最大の欠点であり、上記の提案のようにセバレータの上下両面にポリマーゲル層を設ける電池ではイオンの伝導性を低くしないために樹脂層の厚みをできるだけ薄くする必要がある。樹脂層が薄くなれば接着強度が下がるため、イオン伝導性と接着強度の両立は困難であった。

【0006】特開平11-213981はフィルムの上下面に不連続塗工によって多孔性の粘着層を形成したセバレータの提案である。この場合の粘着剤の組成や孔の形成方法が記載されておらず、詳細が不明であるが、フィルムの上に塗工しただけで形成された多孔性の粘着剤層は厚みが5 μm 以下では接着強度が弱いので10 μm 程度(5~15 μm)の厚みが必要としている。記載によれば、「本発明に用いられる粘着剤の厚みは、5~15 μm が好ましい。厚みが5 μm 未満では粘着強度が10g/20mmを割ってしまい貼り合わせた後、すれが発生してしまう。」とあり、5~15 μm の厚みが必要としている。フィルムの両面に各10 μm 程度の粘着剤層を設けると、通常リチウムイオン二次電池に使用されている膜厚25 μm のセバレータと比較して膜厚が厚くなりすぎる問題があった。

【0007】本発明の目的は、セバレータと電極間の接着強度と正負電極間のイオン伝導性を実用可能な高いレベルで両立させるるリチウムイオン二次電池用高性能セバレータの開発である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題に対して鋭意研究を重ねた結果、電解液によって適度に膨潤しイオン伝導性が発現しかつ接着強度を有するポリマーを選定し、セバレータの表面に必要最小限のポリマー層を分散して部分的に存在させることにより、イオン伝導性と電極との接着性を両立させるることを見出した。すなわち本発明は、

(1) 膜厚が5から50 μm で気孔率が20から80%のポリオレフィン微多孔膜の膜表面の片面又は両面に厚みが5 μm 未満のポリマー層が50%以下の表面被覆率で点在して存在することを特徴とするリチウムイオン二次電池用セバレータ。

(2) ポリマー層を構成するポリマーがリチウムイオン二次電池用有機電解液溶媒によって膨潤しイオン伝導性を生じるポリマーを1種類以上含有するとともに電極と

の接着性を有することを特徴とする(1)記載のセバレータ。

(3) ポリマー層を構成するポリマー種としてポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びそれぞれの共重合体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)または(2)記載のセバレータに関する。

【0009】ここで、基材となるポリオレフィン微多孔膜の素材としてはリチウムイオン二次電池に使用可能な高分子であればよいが、ポリエチレン、ポリプロピレン、その共重合体またはこれらを組み合わせた系が好ましい。微多孔膜の製法には特に制限がないが、例えば、上記素材を用いて可塑剤及び必要に応じて無機微粉体等を加え混合し成形後抽出及び乾燥さらに延伸等を施す手段により得ることができる。

【0010】基材のポリオレフィン膜の膜厚は電極間隔離の信頼性の確保には5 μ m以上が好ましく、より好ましくは10 μ m以上である。しかし、高容量化や薄型化のためには薄膜の方が好ましく最大は50 μ mであり、より好ましくは40 μ m以下である。気孔率は高気孔率の方がイオン伝導性が良く最低20%以上が必要であるが、より好ましくは30%以上である。しかし、あまり高くなると膜強度が弱くなることから80%以下が好ましい。より好ましくは60%以下である。

【0011】ポリマー層の厚みは厚い方が電極との接着性が増すが、厚いとセバレータとしての実用性がなくなることから5 μ mよりも薄いことが好ましい。ポリマー層の表面被覆率は接着性の面からは大きい方が好ましいが、イオン伝導性の面からできるだけ多数に分散し点在させて被覆率としては50%以下が好ましく、より好ましくは40%以下である。分散・点在させる形状は特に制限がないが、水玉模様のように小さな円形のポリマー層が規則正しく並んだ形状や格子模様のようにポリマー層が交差する直線状に存在する形状が好ましい。

【0012】ポリマー層を構成するポリマーはリチウムイオン二次電池内で分解反応や溶解を生じないことが必要であるが、使用される電解液で膨潤しイオン伝導性を発現するポリマーを1種類以上含有するとともに、電極との接着性を有することが必要である。これらのポリマーとしては、フッ素化ポリマーやエチレンオキシド基を含有するポリマーが好ましいが、特にポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びそれぞれの共重合体から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。逆にポリスチレンのように官能基を持たず、フッ素系でもないポリマーの場合、適当な溶媒を選び、均一溶液にして塗布することはできるが、接着性が十分ではなく、剥離強度の大きいものが得られにくい。ポリマーを溶かす溶媒としては、N-メチルピロリドン(以下NMPと略す)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルス

ルフォキシド(DMSO)などがある。

【0013】(基材の微多孔膜の作製)特にこの方法に限定されるものではないが、ポリオレフィンと可塑剤等を加え、ヘンシェルミキサー等で混合し、2軸押出機等により、熔融混練押出成形し、シートを得る。これを2軸延伸機によって、同時または逐次2軸延伸し、さらに可塑剤のみを溶解する溶媒によってこれを抽出除去する。その後この溶媒を乾燥、除去する。さらに必要に応じて延伸、熱処理を施すこともできる。このようにして、基材となるポリオレフィン微多孔膜を得ることができる。

(ポリマー溶液の塗工)ポリマー溶液の塗工を行うグラビア印刷の版は、印刷用ロールの側面に幅方向と円周方向にそれぞれ一定の間隔で幅0.5mm程度の直線を交差させた格子模様が付いている。さらに、それぞれの直線部分には例えば100メッシュで深度が50 μ mのセルが彫られたものである。このようなグラビア印刷の版を用い、塗工を施した後、乾燥することにより上記ポリマー溶液を基材の微多孔膜の上下両表面にポリマー層が形成される。このようにしてポリマー層が部分被覆されたセバレータを得ることができる。

【0014】

【発明の実施形態】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明がこれによって限定されるものではない。尚、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚

ダイヤルゲージ(尾崎製作所:PEACOCK No. 25)にて測定した。ポリマー層の膜厚は基材のポリオレフィン微多孔膜の膜厚とポリマー層込みの膜厚の差からポリマー層を計算する。

(2) 気孔率

20cm角の試料を用意し、その試料体積(cm^3)と重量(g)を測定し、得られた結果から次式を用いて気孔率(%)を計算した。

【0015】気孔率 = $\{1 - (\text{重量} / \text{樹脂密度}) / \text{試料体積}\} \times 100$

(3) 表面被覆率

基材のポリオレフィン微多孔膜の上面の面積に対するポリマー層の占有面積の割合を計算する。

(4) 透気度

JIS P-8117に準拠しガーレー式透気度計にて測定。

(5) 剥離強度

JIS K-6854に準拠しT形剥離試験にて測定。

(6) 電気抵抗

電気抵抗装置(安藤電気製LCRメーターAG-4311)を用いて1V、1kHzの交流にて測定。

【0016】

【実施例1】(基材の微多孔膜の作製)重量平均分子量(Mw)250,000の高密度ポリエチレン(密度

0.956、モノマー単位含量0.0%)99.7重量部及び2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.3重量部をヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドし、35mm二軸押出機に投入した。さらに、押出機に流動パラフィン(37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$)を注入して200℃で熔融混練し、コートハンガーダイを経て表面温度40℃に制御された冷却ロール上に押出キャストすることにより、厚み1.8mmのシートを得た。ここで組成物の比率は、ポリエチレン混合物45重量部に対して、流動パラフィン55重量部となるよう調節した。得られたシートを同時2軸テンター延伸機を用いて延伸温度122度にて7×7倍に延伸した。続いて塩化メチレン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後付着した塩化メチレンを乾燥除去した。さらに、テンター延伸機を用いて幅方向に1.4倍延伸し、続いて幅方向に緩和させつつ熱処理した。得られた微多孔膜の物性は膜厚25μm、気孔率41%、透気度510秒であった。

【0017】(ポリマー溶液の調整)230度の熔融粘度が約2500Pa・sのポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(エルファトケム社製、KYNAR2801)を10重量部、数平均分子量(Mn)が10,000(Aldrich社製)のポリエチレングリコール2重量部、NMP88重量部の組成比率で混合し均一溶液になるように充分攪拌し高粘度のポリマー溶液を作製した。

(ポリマー溶液の塗工)直径16cm長さ30cmのロールの側面に幅方向に4.5mmの間隔で幅0.5mmの直線と円周方向に9.5mmの間隔で幅0.5mm直線を交差させた格子模様を作る。さらにこの各直線部分に100メッシュで深度が50μmのセルを彫る。このようなグラビア印刷用の版を用い、乾燥部付きの塗工機を用いて上記のポリマー溶液を基材の微多孔膜の上下両表面にグラビア塗工した。

【0018】このようにして基材のポリエチレン微多孔膜の表面の15%に格子状に厚み2μmのポリマー層が存在する部分塗工セバレータを得た。

【0019】

【実施例2】上記実施例1のポリマー溶液の調整のみを次のように変更して、実施例1と同じ基材のポリエチレン微多孔膜表面の15%に格子状に厚み2μmのポリマー層が存在する部分塗工セバレータを得た。

(ポリマー溶液の調整)重量平均分子量(Mw)が300,000のポリエチレンオキシド(Aldrich社製)8重量部、230度の熔融粘度が約2000Pa・sのポリフッ化ビニリデン(KYNAR741)を4重量部、NMP88重量部の組成比率で混合し均一溶液になるように充分攪拌し高粘度のポリマー溶液を作製した。

【0020】

【実施例3】上記実施例1のポリマー溶液の調整のみを次のように変更して、実施例1と同じ基材のポリエチレン微多孔膜表面の15%に格子状に厚み2μmのポリマー層が存在する部分塗工セバレータを得た。

(ポリマー溶液の調整)重量平均分子量(Mw)が86,200のポリアクリロニトリル(Aldrich社製)8重量部、230度の熔融粘度が約2000Pa・sのポリフッ化ビニリデン(KYNAR741)を4重量部、NMP88重量部の組成比率で混合し均一溶液になるように充分攪拌し高粘度のポリマー溶液を作製した。

【0021】

【実施例4】上記実施例1のポリマー溶液の調整のみを次のように変更して、実施例1と同じ基材のポリエチレン微多孔膜表面の15%に格子状に厚み2μmのポリマー層が存在する部分塗工セバレータを得た。

(ポリマー溶液の調整)重量平均分子量(Mw)が350,000のポリメチルメタクリレート(Aldrich社製)8重量部、230度の熔融粘度が約2000Pa・sのポリフッ化ビニリデン(KYNAR741)を4重量部、NMP88重量部の組成比率で混合し均一溶液になるように充分攪拌し高粘度のポリマー溶液を作製した。

【0022】

【比較例1】上記実施例1のポリマー溶液の塗工を次のように変更して、基材のポリエチレン微多孔膜の全表面が厚み2μmのポリマー層で被覆された全面塗工セバレータを得た。

(ポリマー溶液の塗工)直径16cm長さ30cmのロール全面に100メッシュで深度が50μmのセルを彫ったグラビア印刷用の版を用意し、乾燥部付きの塗工機を用いて上記のポリマー溶液を基材の微多孔膜の上下両表面にグラビア塗工した。

【0023】上記実施例1～4及び比較例1で得られたセバレータを以下のようにして作製したリチウムイオン二次電池を用いて評価した。

(正極の作製)LiCoO₂(日本重化学工業株式会社製)80重量部、カーボンブラック6重量部、ポリフッ化ビニリデン(KYNAR741)14重量部をNMPに分散したペーストを厚さ30μmのアルミ箔に塗布し乾燥後圧延することにより片面に厚みが100μmの活物質層を有するシート状正極を作製した。

【0024】(負極の作製)メソフェーズマイクロピズ(大阪ガス社製)85部、ポリフッ化ビニリデン(KYNAR741)15重量部を分散したペーストを厚さ20μmの銅箔に塗布し乾燥後圧延することにより片面に厚みが100μmの活物質層を有するシート状負極を作製した。

(電池の作製)上記セバレータ、シート状正極、シート状負極を用いて正極と負極の間にセバレータを挟み寸法

が40mm×50mmの大きさの電池積層体を作製した。この積層体をアルミラミネートフィルムに入れた後、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（重量比率で1：1）にLiPF₆を1.0mol／リットルの濃度で溶解した電解液を室温で注入した。12時間含浸後アルミラミネートフィルムの外側から電池積層体をロールで圧着した後、開口部を熱融着して封口処理してリチウムイオン二次電池を得た。

（評価結果）電池セルの電気抵抗及び電池から取り出した積層体（正極／セパレータ／負極）の剥離強度を測定した。表1にその結果を示した。

【0025】

【表1】

	電気抵抗 (Ω)	剥離強度 (g/cm)
実施例 1	2.5	40
2	2.2	43
3	2.7	41
4	2.4	44
比較例 1	6.4	49

【0026】

【発明の効果】本発明の部分塗工セパレータは従来のセパレータでは達成できなかった低い電気抵抗と高い剥離強度を同時に満足することから、現在開発が進められている薄い角型電池や高容量円筒型電池用のセパレータとして有用である。